

Co₃O₄/CoO 氧化还原体系的反应动力学研究

杨光伟, 杨天锋, 肖 刚, 倪明江, 岑可法

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 杭州 310027)

摘 要: 利用热重分析仪研究 Co₃O₄/CoO 反应体系在不同气氛下的氧化还原动力学特性, 采用 Ozawa 法及 Kissinger 法计算得到氧化还原反应的活化能, 并建立相应的反应动力学模型。实验结果表明, Co₃O₄/CoO 体系的还原反应符合一级反应模型, 氧化反应符合二级反应模型; 压力影响函数的引入有利于更精确地描述 Co₃O₄/CoO 氧化还原反应动力学的特征和变化; 当反应气体氛围中的氧浓度改变时, 氧化还原反应的最概然反应机理模型随之改变。

关键词: 热化学储能; 金属氧化物; 热重分析; 氧化还原动力学; 机理函数

中图分类号: TK513.5

文献标志码: A

0 引 言

在当前常规能源日趋枯竭、环境日趋恶化的背景下, 太阳能技术的开发及应用具有重要的现实意义^[1], 太阳能热发电被认为是一种潜力巨大的清洁能源利用形式, 但由于太阳能具有间歇性、低密度和不稳定的缺点, 如何实现热量高效、大规模的储存, 保证能量持续供给成为太阳能热发电技术的关键^[2]。热化学储热技术是基于可逆的热化学反应, 通过化学键的断裂与重组实现能量的储存和释放^[3], 具有储能密度大, 储热时间长等特点, 是目前最具潜力的储热方式之一。

典型的热化学储能体系根据反应物的不同, 可分为金属氢氧化物体系、氧化还原体系、有机体系、无机氢氧化体系、氨分解体系、碳酸盐体系^[4], 其中氧化还原体系是利用不同价态的金属氧化物之间互相转换时的吸放热来实现储能的。金属氧化物储热具有较大的储能密度和较高的操作温度(600~1100 ℃), 尤其是空气既能作为传热流体, 又能作为反应物, 既简化储能系统, 又节约操作成本, 受到许多研究者关注^[5-6]。

1 金属氧化物

金属氧化物通过价态的变化完成储热和放热的过程, 其基本反应可表示为:



考虑反应温度、原料价格等因素, 在热化学储能中

较有潜力的金属氧化物反应物对有 Co₃O₄/CoO, Mn₂O₃/Mn₂O₄, CuO/Cu₂O 和 BaO₂/BaO 等^[7]。Agrafiotis 等^[8-10]研究了 Co₃O₄/CoO 反应的温度范围和优化的反应参数, 发现具有较好的反应特性和良好的循环稳定性。Carrillo 等^[11]对 BaO₂/BaO 体系进行量化分析发现 BaCO₃是引起反应钝化的主要因素。Block 等^[12]发现由于 CuO 的熔点接近反应温度, 反应过程中存在颗粒的烧结与晶粒生长, 导致反应活性的退化。Alonso 等^[13]对 Co₃O₄进行模拟反应进程的综合探究, 比较压力、气固摩尔比和反应气成分等因素对反应平衡的影响。Neises 等^[14]利用旋转式反应器在太阳能聚光辐射条件下测试 Co₃O₄/CoO 的反应特性, 发现实验中仅有一半的反应物被还原, 即 400 kJ/kg 的能量被存储。西班牙的 Carrillo 等^[15]比较 Mn₂O₃、Co₃O₄ 以及 2 种成分相互掺杂的混合物的反应特性, 发现低 Mn 含量时的钴/锰氧化物混合物有较好的循环稳定性。Tescari 等^[16]建立和试验了基于多孔堇青石的 Co 基氧化物涂层的“热化学+显热”的罐式储热系统, 在进行一次热量的储存/释放中分别有 57% 和 51% 的 Co₃O₄ 参与氧化还原反应。综上所述, 钴的氧化物由于具有良好的反应性质和升降温循环稳定性以及较大的储能密度, 被认为是一种非常有潜力的热化学储能物质。

目前, 针对 Co₃O₄/CoO 体系作为储热介质的试验研究较多, 但反应机理方面的研究较少。由于存在温度升降、氧浓度改变等工况条件的复杂变化, 实际试验中存在反应不完全的情况。研究 Co₃O₄/CoO 体系的反应动

收稿日期: 2017-06-15

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFE0124700)

通信作者: 肖 刚(1979—), 男, 博士、教授、博士生导师, 主要从事太阳能高温集热储热、斯特林发动机以及燃气轮机等方面的研究。xiaogangtianmen@zju.edu.cn

力学,从机理方面分析储能体系的反应速率、反应转化程度以及影响因素是十分必要的。本文主要利用热分析装置研究 Co₃O₄/CoO 氧化还原转化的动力学特性,并通过改变反应气体成分测试储热与放热过程中氧浓度的变化对反应动力学的影响,计算活化能,研究氧浓度分压对反应的影响,建立详细的反应动力学模型,为 Co₃O₄/CoO 热化学储能体系的应用提供理论依据。

2 实验

2.1 实验方法

实验选用的试剂为 Co₃O₄ (纯度 99.99%, Aladdin), 热分析装置为日本日立公司的 STA7200 型同步热分析仪,在空气氛围下测试样品的氧化还原反应循环特性。对 Co₃O₄ 进行不同氧气浓度气氛下的测试,分别选择反应气体成分为 30% O₂+70% N₂、50% O₂+50% N₂、70% O₂+30% N₂。反应气体流量均为 100 mL/min,实验测试中的温度范围为 303.15~1273.15 K,升/降温速率分别为 5、10 和 20 K/min。

2.2 动力学计算方法

根据实验过程中的样品质量变化,计算氧化还原反应中 Co₃O₄/CoO 的转化率 α :

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \times 100\% \quad (2)$$

式中, W_0 ——样品在反应开始前的初始质量, g; W_t ——样品在反应时间为 t 时的质量, g; W_∞ ——样品完全反应后的剩余质量, g。

对于非等温反应过程,其反应动力学方程可描述为^[17]:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta} \right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

式中, T ——反应温度, K; A ——指前因子, s⁻¹; β ——升/降温速率, K/s; E ——活化能, J/mol; R ——理想气体常数, $R = 8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$; $f(\alpha)$ ——微分机理函数。反应动力学研究主要是对描述反应进程的动力学参数进行求解^[18]。

2.2.1 Ozawa 法

Ozawa 法的优点是可绕过反应机理函数 $f(\alpha)$ 的计算而直接对活化能 E 进行求解,避免由于反应机理的假设带来的误差影响,因而被广泛应用于热分析动力学研究。对(3)进行分离变量积分,整理并取近似解^[19]:

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (4)$$

式中, $G(\alpha)$ —— $f(\alpha)$ 的积分形式, $G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$ 。由

于 $G(\alpha)$ 是仅与 α 有关的变量,当 α 一定时,方程(4)可看作以 $\frac{1}{T}$ 为自变量, $\lg \beta$ 为因变量的线性关系,据此拟合获得一条直线,根据拟合直线的斜率即可求出化学反应的活化能 E 。

2.2.2 Kissinger 法

氧化还原反应在的 DTG 曲线的峰顶温度 T_p 处反应速率最大,即:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0 \quad (5)$$

经一系列推导和近似处理后^[20],可得到 Kissinger 方程如下:

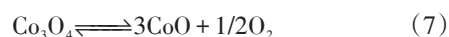
$$\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \left(\frac{E}{RT_p} \right) \quad (6)$$

因此,根据不同升温速率测得峰值温度 T_p , $\ln \left(\frac{\beta}{T_p^2} \right)$ 与 $\frac{1}{T_p}$ 成线性关系,根据拟合曲线斜率和截距可获得活化能 E 和指前因子 A 。

3 结果分析

3.1 Co₃O₄/CoO 在空气氛围下的反应特性

Co₃O₄/CoO 的氧化还原转化反应方程式为:



升温速率为 5 K/min 时的 TG-DTG 曲线如图 1 所示,当温度上升至还原反应发生的起始温度时,Co₃O₄ 受热分解,开始发生还原反应生成 CoO 并释放氧气,样品质量下降。当温度降低至氧化反应所需温度时,CoO 与空气中的氧气结合,发生氧化反应生成 Co₃O₄,样品质量增加。TG 曲线表明反应过程中 Co₃O₄/CoO 体系表现出良好的反应速率和稳定性,DTG 曲线中还原反应的速率峰值变化明显高于氧化过程,说明还原反应速率高于氧化反应。

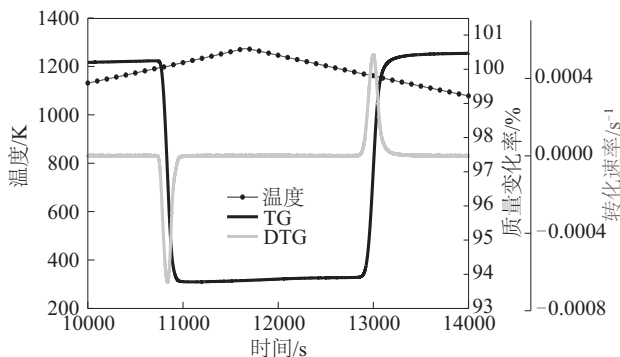


图1 升温速率为 5 K/min 时 Co₃O₄/CoO 的 TG-DTG 曲线

Fig. 1 TG-DTG curve of Co₃O₄/CoO with heating/cooling rate of 5 K/min

表 1 列出 5、10 和 20 K/min 这 3 种升/降温速率下 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 氧化还原过程的反应起始温度、最大反应速率温度和反应失/增重率。不同升/降温速率下还原及氧化反应的反应起始温度无明显变化,还原过程最大反应速率对应的温度随着升/降温速率的增加而增加,氧化过程最大反应速率对应的温度

随着升/降温速率的增加而减小,这种变化与非稳态条件下样品颗粒间的热传导及质量扩散的影响有关^[21]。还原和氧化反应的失/增重率均较稳定,接近 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 氧化还原转化的理论质量变化率(6.64%),说明反应过程中 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 氧化还原几乎能够实现完全转化。

表 1 不同升降温速率下氧化还原转化过程

Table 1 Result of redox reactions under conditions of different heating/cooling rates

升/降温速率/ $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	还原反应			氧化反应		
	反应起始 温度/K	最大反应速率 温度/K	失重率/%	反应起始 温度/K	最大反应速率 温度/K	增重率/%
5	1194.47	1199.94	6.44	1168.29	1161.40	6.54
10	1195.49	1203.33	6.57	1165.31	1157.87	6.61
20	1195.90	1207.64	6.53	1165.41	1155.74	6.52

3.2 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 的氧化还原反应活化能的求解

实验测试了 5、10 和 20 K/min 这 3 种升/降温速率下的氧化还原反应,根据 Ozawa 法和 Kissinger 法可分别求解氧化还原转化过程的反应活化能 E 。

对于还原反应,取转化率 α 在 0.2~0.8 范围内的特定转化率所对应的反应温度值,利用 Ozawa 法计算得到的活化能如表 2 所示。由计算结果可知,活化能随转化率的增大而减小,当转化率 α 在 0.2~0.8 时 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 还原转化的活化能在 1958.93~3190.71 kJ/mol 之间,活化能 E 的平均值为 2488.54 kJ/mol。

表 2 不同转化率下相应的还原反应的活化能

Table 2 Activation energy of reduction in different conversions

α	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	相关系数 r
0.2	3190.71	0.97291
0.3	2860.83	0.97226
0.4	2605.86	0.97112
0.5	2437.48	0.97289
0.6	2250.06	0.96514
0.7	2115.88	0.96116
0.8	1958.93	0.94849

基于 Kissinger 法,由 DTG 曲线得到的 3 种升/降温速率下对应的还原反应的反应速率峰值温度(表 1),计算得到的拟合方程为:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = 201.89779 - 257313.37693 \frac{1}{T_p} \quad (8)$$

由斜率计算得到反应活化能 $E = 2139.30 \text{ kJ/mol}$,线性拟合相关系数 $r = 0.99085$,说明还原过程的拟合

具有较好相关性。Kissinger 法求得的活化能小于 Ozawa 法的计算结果,但两者总体上较接近,且拟合结果具有良好的线性相关性,因此可认为还原反应的活化能在计算结果 2139.30~2488.54 kJ/mol 范围。

同理,利用上述 2 种方法对氧化过程进行活化能求解,由 Ozawa 法得到的活化能为 2626.73 kJ/mol,由 Kissinger 法得到活化能均值为 2055.01 kJ/mol。

对于还原反应,其反应速率与温度之间的关系可以由如下方程描述^[21]:

$$r(T) = B \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (9)$$

式中, B ——常数; T_0 ——反应的吉布斯自由能 $\Delta G = 0$ 时的对应温度, K。方程(9)中右侧前半部分称为热力学驱动项,后半部分的指数项称为动力学影响因子。反应驱动力主要来自化学反应内部热量的传递和转移,还原反应是热力学驱动力和动力学影响因子共同作用的结果,前后两项均是温度 T 的函数,反应速率 $r(T)$ 随温度 T 的增加而增大。

对于再氧化过程,由实验测试结果可知,反应温度比还原过程低,且反应速率相对较慢。这是由于氧化物表面存在传质阻力,再氧化过程受限于钴离子和氧离子在生长的氧化层界面的扩散^[22],此外,温度下降导致热力学驱动力降低,故需要更长的时间完成反应。

3.3 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 的反应机理分析

对方程(3)进行变换并两边取自然对数,可得:

$$\ln\left[\frac{\text{d}\alpha}{f(\alpha)\text{d}T}\right] = \ln\left(\frac{A}{\beta}\right) - \frac{E}{RT} \quad (10)$$

其中, $\ln\left[\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}\right]$ 和 $\frac{1}{T}$ 之间存在以 $-\frac{E}{R}$ 为斜率的线性关系。把常见的反应机理函数^[18](表 3)分别代入上述方程, 并把 $\ln\left[\frac{d\alpha/dT}{f(\alpha)}\right]$ 和 $\frac{1}{T}$ 进行线性拟合分析, 由拟合方程的斜率和截距可分别计算得到活化能 E 和指前因子 A 。若反应机理模型选择合适, 则拟合方程的相关系数 r 接近 1, 并且由上述方程求得的活化能 E 与之前计算结果较接近。

对于还原反应过程, 将升温速率 5、10 和 20 K/min 的还原反应实验数据及各反应机理函数代入计算, 所得动力学参数及线性拟合相关系数 r 如表 4 所示。

表 4 Co₃O₄/CoO 还原转化反应机理拟合的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters of Co₃O₄/CoO in linear fitting in different reduction reaction mechanisms

函数号	5 K/min		10 K/min		20 K/min	
	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相关系数 r	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相关系数 r	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相关系数 r
1	3006.10	0.98108	3113.92	0.99792	2324.26	0.99786
2	2232.13	0.95442	2459.14	0.99183	1832.83	0.99163
3	1974.14	0.93711	2240.88	0.98767	1669.02	0.98738
4	1458.16	0.8719	1804.36	0.97220	1341.40	0.97155
5	6102.00	0.99930	5733.04	0.99881	4289.98	0.99887
6	4554.05	0.99621	4423.48	0.99989	3307.12	0.99991
7	9197.86	0.99943	8352.16	0.99604	6255.69	0.99614

由表 4 可知, 在 3 种升/降温速率下, 一级反应模型、二级反应模型、三级反应模型和 2/3 级反应模型均能保持良好的线性相关性, 收缩球体积模型, 收缩圆柱面积模型以及 1/4 级反应模型都存在线性拟合度较差的情况。在线性拟合较好的 4 种反应模型中, 活化能的拟合值都相对偏高, 其中一级反应模型拟合得到的活化

表 3 常见的动力学机理函数
Table 3 Common kinetic mechanism functions for redox reactions

函数号	反应机理	$f(\alpha)$
1	一级反应	$1 - \alpha$
2	反应级数 $n=1/4$	$4(1 - \alpha)^{\frac{3}{4}}$
3	收缩球体积	$3(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}$
4	收缩圆柱面积	$2(1 - \alpha)^{\frac{1}{2}}$
5	二级反应	$(1 - \alpha)^2$
6	反应级数 $n=2/3$	$2(1 - \alpha)^{\frac{3}{2}}$
7	三级反应	$\frac{1}{2}(1 - \alpha)^3$

能 E (3 种升/降温下均值为 2874.16 kJ/mol) 与之前还原反应活化能的计算结果最为接近, 因此认为一级反应为 Co₃O₄/CoO 体系还原反应的最概然反应机理模型。

同理, 将上述反应机理模型代入氧化反应进行线性拟合, 结果如表 5 所示。在所用反应模型中, 二级反应和三级反应模型的拟合效果较好, 在 3 种升/降温速率

表 5 Co₃O₄/CoO 氧化转化反应机理拟合的动力学参数

Table 5 Kinetic parameters of Co₃O₄/CoO in linear fitting in different oxidation reaction mechanisms

函数号	5 K/min		10 K/min		20 K/min	
	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相关系数 r	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相关系数 r	$E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	相关系数 r
1	2591.82	0.96568	1401.39	0.91675	1025.9	0.88341
2	2013.72	0.93038	979.81	0.83474	687.26	0.77105
3	1821.02	0.91029	839.29	0.78398	574.38	0.70093
4	1435.62	0.84561	558.23	0.60615	348.61	0.46085
5	4904.24	0.99748	3087.70	0.98592	2380.48	0.97683
6	3748.03	0.99058	2244.54	0.96990	1703.19	0.95505
7	7216.65	0.99977	4774.01	0.99559	3735.07	0.99072

下均能保持良好的线性拟合度。二级反应模型拟合活化能的平均值为 3457.47 kJ/mol, 三级反应模型拟合活化能的平均值为 5241.91 kJ/mol, 二者与之前活化能计算结果相比偏高, 二级反应模型与计算值更为接近, 故认为二级反应是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 体系氧化反应的最概然反应机理函数。

3.4 压力项的引入对 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 的反应模型拟合的影响

吉布斯自由能 ΔG 是判断反应进行的方向和限度的重要判据, 通常情况下化学反应过程的摩尔吉布斯自由能的关系如式(11)^[23]:

$$\Delta G = \Delta^0 G + RT \ln J \quad (11)$$

式中, J ——反应商, 对于方程式(4)所示的反应, 其值为:

$$J = p^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

式中, p ——反应气分压(氧气)。

因此, 在 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 体系的氧化还原转化过程中温度和压力是重要的影响因素。氧气分压的增大, 会抑制还原过程的进行, 当氧气浓度增加至特定反应条件下的平衡压力时, 反应停止。对于氧化反应, 氧气分压的增加能促进氧气与 CoO 的结合, 对该反应有促进作用。为了探究反应气中氧分压对样品储/放热过程反应动力学的影响, 实验分别设置反应气中氧气分压为 0.30、0.50 和 0.70, 并与空气(氧气分压 0.21)相比较。图 2 所示为 5 K/min 升/降温速率下各氧分压下氧化还原反应过程的 TG 曲线, 由图 2 可知, 在升温阶段, 氧气浓度越大还原转化所需温度越高, 同时在降温阶段, 氧气浓度越小相应的氧化温度越低, 说明氧气浓度的大小直接影响氧化还原转化的反应温度范围。

为了描述氧分压对非等温氧化还原转化反应动力学的影响, 在反应动力学基本方程(式(3))的基础上引入压力项, 此时反应速率可表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T) \cdot f(\alpha) \cdot h(p) \quad (13)$$

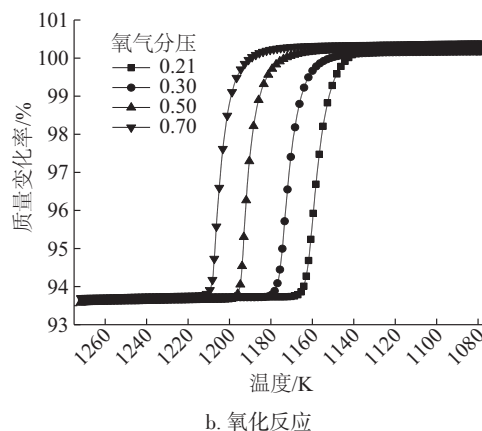
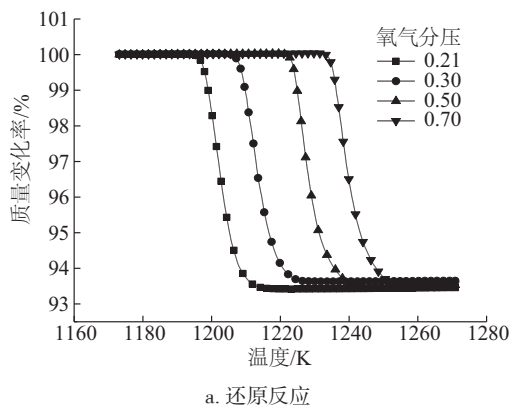


图2 不同氧分压下氧化还原反应的热重曲线

Fig. 2 TG curve of redox reaction under different oxygen pressures

式中, $h(p)$ ——压力依赖函数。对于气固分解及合成反应, 压力依赖函数可分别用式(4)和式(5)表示^[23]:

$$h(p) = 1 - \frac{p}{p_{eq}} \quad (14)$$

$$h(p) = \frac{p}{p_{eq}} - 1 \quad (15)$$

式中, p ——反应气中的氧分压; p_{eq} ——反应达到平衡时所对应的氧分压, 即氧气平衡压力。

为了计算压力依赖函数, 首先要求解不同温度下的平衡压力。由范特霍夫方程可知, 平衡压力与平衡温度之间的关系满足式(16)^[24]:

$$\ln(p_{eq}) = -\frac{C_1}{R} \cdot \frac{1}{T_{eq}} + C_2 \quad (16)$$

式中, C_1 、 C_2 ——常数。由此可知, $\ln(p_{eq})$ 与 $\frac{1}{T_{eq}}$ 成线性关系, 压力依赖函数 $h(p)$ 是与反应温度 T 有关的变量。取 5、10 和 20 K/min 这 3 种升/降温速率时的还原和氧化反应的起始温度的平均值作为各氧分压下的还原和氧化的平均起始温度, 表 6 列出所得还原平均起始温度和氧化平均起始温度值并取二者平均值作为特定氧分压下的反应平衡温度 T_{eq} 。

表6 不同氧分压下的氧化还原转化反应温度参数

Table 6 Temperature parameters of redox reaction under different oxygen pressures

氧分压	还原平均 起始温度/K	氧化平均 起始温度/K	反应平衡 温度/K
0.21	1195.29	1166.34	1180.81
0.30	1205.67	1180.01	1192.84
0.50	1220.50	1198.30	1209.40
0.70	1231.44	1210.73	1221.09

将反应平衡温度和对应的氧分压代入方程(15)进行线性拟合,拟合相关系数为 0.99978,说明拟合结果具有良好的线性相关性,结果如图 3 所示。拟合曲线为:

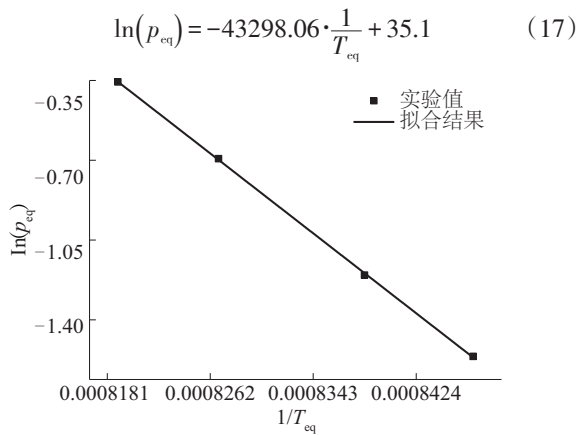


图3 平衡压力与平衡温度的线性拟合

Fig. 3 Linear fitting of relationship between balance pressure and balance temperature

结合方程(10)和方程(13)将压力影响函数代入动力学基本方程,可得:

$$\ln \left[\frac{d\alpha}{f(\alpha)h(p)dT} \right] = \ln \left(\frac{A}{\beta} \right) - \frac{E}{RT} \quad (18)$$

因此,可根据方程(18)在考虑氧分压的条件下对上述求得反应机理函数进行重新计算,还原反应的拟合结果如表 7 所示。所得还原反应活化能均值为

表7 考虑压力影响后的还原反应模型拟合结果

Table 7 Results of linear fitting of reduction with addition of pressure term

升/降温速率 $\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	活化能 $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	相关系数 r
5	2549.40	0.97643
10	2722.60	0.99797
20	2013.63	0.99804
活化能平均值	2428.54	—

表9 升/降温速率为 5 K/min 不同氧分压下还原反应模型拟合结果

Table 9 Results of linear fitting of reduction under different oxygen pressures with heating/cooling rate of 5 K/min

氧分压	活化能 E 计算值/ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	一级反应 $1-\alpha$		2/3级反应 $2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}$		二级反应 $(1-\alpha)^2$		三级反应 $\frac{1}{2}(1-\alpha)^3$	
		活化能 E	相关系数 r	活化能 E	相关系数 r	活化能 E	相关系数 r	活化能 E	相关系数 r
0.30	3753.53	1702.27	0.89761	3093.83	0.97482	4485.38	0.99122	7268.49	0.99845
0.50	5084.11	903.48	0.66614	2244.79	0.92900	3586.10	0.97255	6268.72	0.99185
0.70	7321.73	292.07	0.19025	1650.15	0.86285	2672.62	0.94934	5053.18	0.98437

2428.54 kJ/mol,与之前未考虑压力项影响时计算所得活化能(均值为 2874.16 kJ/mol)相比,更接近之前的活化能计算值(2139.30~2488.54 kJ/mol)。

同样,将压力依赖函数 $h(p)$ 引入氧化过程的反应动力学模型拟合,利用方程(17)把二级反应函数表达式重新带入计算,所得结果如表 8 所示。拟合所得活化能均值为 2761.29 kJ/mol,与氧化过程的活化能计算值(2055.01、2626.73 kJ/mol)非常接近。

表8 考虑压力影响后的氧化反应模型拟合结果

Table 8 Results of linear fitting of oxidation with addition of pressure term

升/降温速率 $\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	活化能 $E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	相关系数 r
5	4113.30	0.99711
10	2416.12	0.97984
20	1754.46	0.96290
活化能平均值	2761.29	—

综上所述,考虑压力项的影响后,反应机理模型拟合结果与计算所得活化能更加接近,即压力影响函数的引入有利于反应动力学模型的准确选取,考虑压力项的影响能更精确描述 Co₃O₄/CoO 氧化还原反应动力学的特征和变化。

3.5 不同氧分压对 Co₃O₄/CoO 的氧化还原反应动力学的影响

为了探究氧气浓度的增加对 Co₃O₄/CoO 的氧化还原反应动力学特性的影响,分别计算氧分压为 0.30、0.50、0.70 时的还原及氧化过程的活化能,并分别进行反应模型的拟合。考虑到上述反应模型拟合时活化能的拟合结果与 Ozawa 法的计算值更接近,故利用 Ozawa 法计算得到各个氧分压下的氧化还原反应活化能 E 的值。

首先对还原转化过程进行计算和拟合分析,用 Ozawa 法计算不同氧分压下氧化过程的活化能,并在考虑压力项影响的情况下利用一级、二级及三级反应模型对氧分压为 0.30、0.50、0.70 的还原反应过程进行线性拟合分析,结果如表 9 所示。

由计算结果可知,随着氧分压的增大,活化能的值随之增加,说明氧气浓度的增大使得还原反应发生的难度增加。一级反应机理模型在更高的氧浓度下活化能的拟合值跟 Ozawa 法计算结果的偏差越来越大,且线性拟合度迅速降低,此时 2/3 级反应、二级反应和三级反应模型的线性拟合度明显高于一级反应模型。因此,当氧气浓度增加时,空气氛围中还原过程适合的一级反应机理模型不再适用。当氧分压为 0.30 时,活化能 E 的计算值介于 2/3 级反应和二级反应的拟合值之间;当氧分压为 0.50 时,活化能 E 的计算值介于二级反应和二级反应的拟合值之间;当氧分压为 0.70 时,活化能的计算值大于三级反应的拟合值。

表 10 升/降温速率为 5 K/min 不同氧分压下氧化反应模型拟合结果

Table 10 Results of linear fitting of oxidation under different oxygen pressures with heating/cooling rate of 5 K/min

氧 分 压	活化能 E 计算值/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	一级反应		2/3 级反应		二级反应		三级反应	
		$1-\alpha$		$2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}$		$(1-\alpha)^2$		$\frac{1}{2}(1-\alpha)^3$	
		活化能 E	相关系数 r	活化能 E	相关系数 r	活化能 E	相关系数 r	活化能 E	相关系数 r
0.30	2558.18	1120.76	0.83196	2307.11	0.96596	3493.45	0.98922	5866.15	0.99830
0.50	3060.79	954.39	0.61213	2335.62	0.90859	3716.85	0.96354	6479.30	0.98881
0.70	3723.50	839.05	0.61989	2235.53	0.92806	3632.01	0.97438	6424.96	0.99338

由以上分析可知,不同氧浓度下的反应模型具有相似的函数形式 $f(\alpha)=m(1-\alpha)^n$, 其中 m, n 为常数。在反应机理函数中,指数项 n 对反应模型曲线的趋势变化具有决定性影响,随着氧浓度增加,与之相适合的反应机理函数的 n 值逐渐变大, n 值的增大实际上是反应驱动力减小的作用结果。氧化还原反应过程中存在热量传递、氧气吸放以及晶粒的成核与生长等复杂变化,为了更清晰地描述 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 体系在转化过程中的反应机制,需要进一步从微观层面探究影响反应进程的主要因素。

4 结 论

采用热分析技术测试 3 种升/降温速率下 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 的氧化还原转化过程的动力学特征,实验结果显示还原过程最大反应速率对应温度随着升/降温速率的增加而增加,氧化过程最大反应速率对应温度随着升/降温速率的增加而减小,还原和氧化反应的失/增重率接近 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 转化的理论质量变化率,说明 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 几乎能实现完全的氧化还原转化。利用 Ozawa 法和 Kissinger 法分别计算得到不同氧浓度下氧化和还原反应的活化能,活化能的值随氧气浓度的增大而增加。在空气中氛围中进行常见反应机理模型的拟合,结果表明:在所设实验工况下 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 体系的还原反应符合

以上计算结果说明,随着氧浓度的增加还原反应的最概然反应机理函数也会随之变化,氧浓度的变化对氧化还原转化的动力学有显著影响。

同理,随着氧浓度的增加,氧化过程的活化能计算值以及不同氧分压下的反应机理模型的拟合结果具有相似的变化趋势(如表 10)。需要指出的是,从微观角度分析,氧浓度的增加促进 CoO 与氧气分子的结合,客观上有利于氧化反应的进行,使得氧化过程的反应温度降低(如图 2),但计算和拟合结果显示氧化过程活化能的值随氧浓度的增加而增大,这可能与反应温度降低导致的氧化反应的热力学驱动力下降有关。

一级反应模型 $f(\alpha)=1-\alpha$, 氧化反应符合二级反应模型 $f(\alpha)=(1-\alpha)^2$; 在反应动力学基本方程中引入压力影响函数,有利于减小动力学模型的误差影响,更准确描述氧化和还原转化过程中的动力学特征。热力学驱动力是 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ 转化的主要影响因素之一,氧分压能改变反应的热力学驱动力,因此氧浓度的变化能显著影响氧化还原反应的反应速率和反应温度范围,并且不同氧浓度下氧化还原转化过程所对应的反应机理函数也会随之变化。

[参考文献]

- [1] 闫云飞, 张智恩, 张 力, 等. 太阳能利用技术及其应用[J]. 太阳能学报, 2012, (S1): 47-56.
YAN Y F, ZHANG Z E, ZHANG L, et al. Application and utilization technology of solar energy [J]. Acta energiae solaris sinica, 2012, (S1): 47-56.
- [2] BARLEV D, VIDU R, STROEVE P. Innovation in concentrated solar power [J]. Solar energy materials & solar cells, 2010, 95(10): 2703-2725.
- [3] PARDO P, DEYDIER A, ANXIONNAZ-MINVIELLE Z, et al. A review on high temperature thermochemical heat energy storage [J]. Renewable & sustainable energy reviews, 2014, 32(5): 591-610.
- [4] 吴娟, 龙新峰. 太阳能热化学储能研究进展[J]. 化工

- 进展, 2014, 33(12): 3238-3245.
- WU J, LONG X F. Research progress of solar thermochemical energy storage[J]. Chemical industry and engineering progress, 2014, 33(12): 3238-3245.
- [5] PAGKOURA C, KARAGIANNAKIS G, ZYGOGIANNI A, et al. Cobalt oxide based honeycombs as reactors/heat exchangers for redox thermochemical heat storage in future CSP plants[J]. Energy procedia, 2015, 69: 978-987.
- [6] ALONSO E, PÉREZ-RÁBAGO C, LICURGO J, et al. First experimental studies of solar redox reactions of copper oxides for thermochemical energy storage[J]. Solar energy, 2015, 115: 297-305.
- [7] WONG B, BROWN L, SCHAUBE F, et al. Oxide based thermochemical heat storage[C]//Proceedings of Solar PACES 2010, Perpignan, France, 2010.
- [8] AGRAFIOTIS C, ROEB M, SCHMÜCKER M, et al. Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 1: Testing of cobalt oxide-based powders[J]. Solar energy, 2014, 102(4): 189-211.
- [9] AGRAFIOTIS C, ROEB M, SCHMÜCKER M, et al. Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 2: Redox oxide-coated porous ceramic structures as integrated thermochemical reactors/heat exchangers[J]. Solar energy, 2015, 114(1): 440-458.
- [10] AGRAFIOTIS C, TESCARI S, ROEB M, et al. Exploitation of thermochemical cycles based on solid oxide redox systems for thermochemical storage of solar heat. Part 3: Cobalt oxide monolithic porous structures as integrated thermochemical reactors/heat exchangers[J]. Solar energy, 2015, 114(45): 459-475.
- [11] CARRILLO A J, SASTRE D, SERRANO D P, et al. Revisiting the BaO_2/BaO redox cycle for solar thermochemical energy storage[J]. Physical chemistry chemical physics, 2016, 18(11): 8039.
- [12] BLOCK T, SCHMÜCKER M. Metal oxides for thermochemical energy storage: A comparison of several metal oxide systems[J]. Solar energy, 2016, 126(126): 195-207.
- [13] ALONSO E, GALLO A, PÉREZ-RÁBAGO C, et al. Thermodynamic study of $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ and $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ redox pairs for solar energy thermochemical storage[C]//SOLARPACES 2015: International conference on concentrating Solar Power and chemical Energy System, 2016, DOI:10.1063/1.4949102.
- [14] NEISES M, TESCARI S, OLIVEIRA L D, et al. Solar-heated rotary kiln for thermochemical energy storage[J]. Solar energy, 2012, 86(10): 3040-3048.
- [15] CARRILLO A J, MOYA J, BAYÓN A, et al. Thermochemical energy storage at high temperature via redox cycles of Mn and Co oxides: Pure oxides versus mixed ones[J]. Solar energy materials & solar cells, 2014, 123(3): 47-57.
- [16] TESCARI S, SINGH A, AGRAFIOTIS C, et al. Experimental evaluation of a pilot-scale thermochemical storage system for a concentrated solar power plant[J]. Applied energy, 2017, 189: 66-75.
- [17] SONG X, JIN W, YAN L, et al. Thermal decomposition and non-isothermal kinetic evaluation of magnesium chloride hexammoniate[J]. Journal of chemical industry & engineering, 2008.
- [18] 胡荣祖. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 255.
- HU R Z. Thermal analysis kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2008: 255.
- [19] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [20] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [21] HUTCHINGS K N, WILSON M, LARSEN P A, et al. Kinetic and thermodynamic considerations for oxygen absorption/desorption using cobalt oxide[J]. Solid state ionics, 2006, 177(1-2): 45-51.
- [22] METZ R, MOREL J, DELALU H, et al. Direct oxidation route from metal to ceramic: Study on cobalt oxide[J]. Materials research bulletin, 2009, 44(10): 1984-1989.
- [23] BARIN P I I. Thermochemical data of pure substances (Third Edition)[M]. Wiley-VCH, 2008.
- [24] VYAZOVKIN S, BURNHAM A K, CRIADO J M, et al. ICTAC kinetics committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data[J]. Thermochimica acta, 2011, 520(1-2): 1-19.

KINETICS ANALYSIS ON THERMAL CHARACTERISTICS OF $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ REDOX SYSTEM

Yang Guangwei, Yang Tianfeng, Xiao Gang, Ni Mingjiang, Cen Kefa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: The redox kinetics of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ reaction system was studied by thermogravimetric analysis under different atmospheres. The activation energy of redox reaction was calculated by Ozawa method and Kissinger method, and the corresponding reaction kinetics models were established. The results show that the reduction reaction of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ system conforms to the first-order reaction model, and the oxidation reaction is in accordance with the second-order reaction model. The introduction of the pressure influence function is helpful to describe the characteristics and changes of the kinetics of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}$ redox reaction more accurately. The most suitable reaction mechanism model of the redox reaction changes with the oxygen concentration in the reaction gas atmosphere.

Keywords: thermochemical storage; metal oxides; thermogravimetric analysis; redox kinetics; mechanism function